

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-121258

(43)Date of publication of application : 25.05.1988

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

(21)Application number : 61-265838 ✓

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.1986

(72)Inventor : YOMO MASAHIKO
YOSHINO AKIRA

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the cycling characteristic and overvoltage characteristic by using a specific compound oxide having a layer structure as a positive electrode.

CONSTITUTION: A compound oxide having a layer structure and shown by Formula I is used as a positive electrode, where A is one type selected among alkaline metals; B is a transition metal; C is one type selected among a group of Al, In, and Sn; D indicates at least one type selected among a group of alkaline metals other than (a) A, transition metals other than (b) B, and second- sixth period elements of IIIb group, IVb group, Vb group, VIb group except (c) IIa group elements, (d) Al, In, Sn, carbon, nitrogen, and oxygen; and (x), (y), (z), and (w) indicate $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$, $0.001 \leq z \leq 0.10$, $0.001 \leq w \leq 0.10$ respectively. Thereby, the cycling characteristic and self-discharge characteristic are improved.

A, B, C, D, x, y, z, w

1

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【物件名】

刊行物 1 1

刊行物 11

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

第2547992号

(45) 発行日 平成8年(1996)10月8日

(24) 登録日 平成8年(1996)8月8日

(51) Int. Cl. °

識別記号

FI

H01M 4/58

H01M 4/58

10/40

10/40

【添付書類】



発明の数 1 (全6頁)

(21) 出願番号 特願昭61-265838 ✓
(22) 出願日 昭和61年(1986)11月8日
(65) 公開番号 特開昭63-121358
(43) 公開日 昭和63年(1988)5月25日

(73) 特許権者 999999999
旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者 四方 雅彦
川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化
成工業株式会社内
(72) 発明者 吉野 彰
川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化
成工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄
審査官 鈴木 正紀

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状構造を有し、一般式

 $A_x B_y C_z D_w O_2$

【但しAはアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、Bは遷移金属であり、CはAl, In, Snの群から選ばれた少なくとも1種であり、Dは(a)~(d)の群から選ばれた少なくとも1種を表わし、x, y, z, wは各々
 $0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$,
 $0.001 \leq z \leq 0.10$, $0.001 \leq w \leq 0.10$,
の数を表わす。

(a) A以外のアルカリ金属、
(b) B以外の遷移金属、
(c) II a族元素、
(d) III b族 (Al, Inを除く), IV b族 (炭素, Snを除く), V b族 (窒素を除く), VI b族 (酸素を除く) の第

2 ~ 第6周期の元素]

で示される複合酸化物を正極として用いることを特徴とする非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は新規な二次電池、更には小型、軽量二次電池に関する。

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化、軽量化は目覚ましく、それに伴い電源となる電池に対しても小型軽量化の要望が非常に大きい。一次電池の分野では既にリチウム電池等の小型軽量電池が実用化されているが、これらは一次電池であるが故に繰り返し使用できず、その用途分野は限られたものであった。一方、二次電池の分野では従来より鉛電池、ニッケル-カドミ電池が用いられてきたが前者

(2)

特許 2547992

共、小型軽量化という点で大きな問題点を有している。かかる観点から、非水系二次電池が非常に注目されているが、未だ実用化に至っていない。その理由の一つは該二次電池に用いる正極活物質でサイクル性、自己放電特性等の実用物性を満足するものが見出されていない点にある。

一方、従来のニッケル-カドミ電池、鉛電池などと本質的に異なる反応形式である層状化合物のインターカレーションを利用した新しい群の正極活物質が注目を集めている。

かかる新しい正極活物質は、その充電、放電における電気化学的反応において、複雑な化学反応を起こさないことから、極めて優れた充放電サイクル性が期待されている。

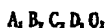
例えば層状化合物のインターカレーションを利用した例として層状構造を有するカルコゲナイト系化合物が注目されている。例えば Li_2TiS_4 , Li_2MoS_4 等のカルコゲナイト系化合物は比較的優れたサイクル性を有しているものの、起電力が低く Li 金属を負極に用いた場合でも、実用的な放電電圧はせいぜい 2V 前後であり、非水系電池の特徴の一つである高起電力という点で満足されるものではなかった。一方、同じく層状構造を有する $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_7$, Li_2CoO_4 , Li_2NiO_4 等の金属酸化物系化合物は高起電力という特徴を有する点で注目される。しかしながらこれらの金属酸化物系化合物はサイクル性、利用率、即ち実際に充放電に利用し得る割合、更には充放電時における過電圧といった面で性能が劣り、やはり未だ実用化に至っていない。

特に、特開昭55-136131号で開示されている Li_2CoO_4 , Li_2NiO_4 等の二次電池正極は Li 金属を負極として用いた場合 4V 以上の起電力を有し、しかも理論的エネルギー密度（正極活物質当り）は $1,100\text{Whr/kg}$ 以上という驚異的な値を有しているにも拘らず、実際に充放電に利用し得る割合は低く、理論値には程遠いエネルギー密度しか得られない。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明は前述の金属酸化物系正極の有する問題点を解決し、電池性能、特にサイクル性、利用率、更には過電圧特性に優れた新規な非水系二次電池用正極を提供する為になされたものである。

本発明によれば、層状構造を有し、一般式



【但し A はアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種であり、 B は遷移金属であり、 C は Al , In , Sn の群から選ばれた少なくとも1種であり、 D は (a) ~ (d) の群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 x, y, z, w は各々

$0.05 \leq x \leq 1.10$, $0.85 \leq y \leq 1.00$,
 $0.001 \leq z \leq 0.10$, $0.001 \leq w \leq 0.10$,
の数を表わす。

(a) A 以外のアルカリ金属、

(b) B 以外の遷移金属、

(c) II a 族元素、

(d) III b 族 (Al , In を除く), IV b 族 (炭素, Sn を除く), V b 族 (窒素を除く), VI b 族 (酸素を除く) の第2~第6周期の元素]

で示される複合酸化物を正極として用いることを特徴とする非水系二次電池が提供される。

本発明の新規な層状複合金属酸化物は一般式 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{D}_w\text{O}_4$ で示されるものであって、 A はアルカリ金属から選ばれた少なくとも1種、例えば Li , Na , K であり、中でも Li が好ましい。 x の値は充電状態、放電状態により変動し、その範囲は $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。即ち充電により A^+ イオンのディインターカレーションが起こり、 x の値は小さくなり、完全充電状態においては x の値は 0.05 に達する。又、放電により A^+ イオンのインターカレーションが起こり、 x の値は大きくなり、完全放電状態においては x の値は 1.10 に達する。

又、 B は遷移金属を表わし、中でも Ni , Co が好ましい。 y の値は充電、放電により変動しないが、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ の範囲である。この場合、 B は遷移金属のうち2種以上含み、かつ、合計された y 値が $0.85 \leq y \leq 1.00$ の範囲を逸脱しない場合も含んでいる。 y の値が 0.85 未満及び 1.00 を越す場合には二次電池用活物質として充分な性能、即ちサイクル性の低下、過電圧の上昇等の現象が発生し好ましくない。

C は Al , In , Sn の群から選ばれた少なくとも1種であり、中でも Sn が好ましい。この場合、 C は、 Al , In , Sn のうち2種以上含み、かつ、合計された z 値が $0.001 \leq z \leq 0.10$ の範囲を逸脱しない場合も含んでいる。本発明の新規な二次電池用活物質において、 C の働きは極めて重要であり、サイクル性の向上、特に深い充電、深い放電サイクルにおいて極めて優れたサイクル性を発揮する。 z の値は充電、放電により変動しないが、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の範囲、好ましくは $0.005 \leq z \leq 0.075$ の範囲である。 z の値が 0.001 未満の場合、 C の効果が充分発揮されず、前述の深い充電、深い放電におけるサイクル性が低いと共に、深い充電時における過電圧が著しく上昇し好ましくない。又、 z の値が 0.10 を越す場合には、吸湿性が余りに強くなり、扱いが困難になると共に、二次電池用正極としての基本特性が損なわれ好ましくない。

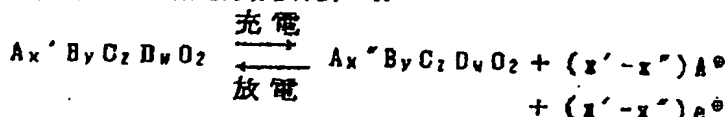
D は (a) A 以外のアルカリ金属、(b) B 以外の遷移金属、(c) II a 族元素、(d) III b 族 (Al , In を除く), IV b 族 (炭素, Sn を除く), V b 族 (窒素を除く), VI b 族 (酸素を除く) の第2~第6周期の元素の群から選ばれた少なくとも1種を表わし、 w の値は充電、放電により変動しないが $0.001 \leq w \leq 0.10$ の範囲、好ましくは $0.001 \leq w \leq 0.005$ の範囲である。この場合、 D は、上記元素群のうち2種以上含み、かつ、合計された w 値が上述の範囲を逸脱しない場合も含んでいる。 w の値が 0.001 未満の場合、 D の効果が充分発揮されず、前述の深

(3)

特許 2547992

い充電、深い放電におけるサイクル性が低いと共に、深い充電時における過電圧が上昇し好ましくない。又、 w の値が0.10を越す場合には、上記C元素の効果を阻害し、二次電池用正極としての基本性能が損われ好ましくない。

かかる本発明の新規な二次電池正極用複合酸化物を製造するには、A、B、C、D各々の金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等の混合せしめた後、空气中又は酸素雰囲気下において600℃～950℃、好ましくは700℃～900℃の温度範囲で焼成することにより得られる。



で表わされる。(ここで x' は充電前の x の値を表わし、 x'' は充電後の x の値を表わす)。

前述の利用率は下式

$$\text{利用率} = \frac{x' - x''}{y + z} \times 100 (\%)$$

で定義される値である。

本発明の新規な非水系二次電池用活物質はこの利用率が大きいことを特徴とし、即ち深い充電、放電に対し極めて安定なサイクル性を有する。

本発明の新規な二次電池正極用複合酸化物は、Li標準電位に対し、3.9～4.5Vと非常に貴な電位を有し、特に非水二次電池の正極として用いた場合に特に優れた性能を発揮する。

次に本発明の正極を用いた二次電池について述べる。本発明の二次電池用正極を用い、電極を製造するに際し、該正極は種々の形状で用いることができる。

即ち、フィルム状、繊維状、粉末状等任意の形状で目的に応じ用いられるが、特に粉末状で用いる場合には、該活物質をシート状等任意の形状に成形して用いることができる。

成形方法としては、活物質をテフロン粉末、ポリエチレン粉末等の粉末状バインダーと共に混合し圧縮成形する方法が一般的である。

更に好ましい方法として溶媒に溶解及び/又は分散した有機重合体をバインダーとして電極活物質を成形する方法が挙げられる。

従来より非水系電池は高エネルギー密度、小型軽量といった性能面では優れているものの、水系電池に比べ出力特性に難点があり、広く一般に用いられるまでに至っていない。特に出力特性が要求される二次電池の分野ではこの欠点の実用化を妨げている一つの要因となっている。

非水系電池が出力特性に劣る原因は水系電解液の場合イオン電導度が高く、通常 $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ オーダーの値を有するのに対し、非水系の場合通常 $10^{-3} \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

焼成時間は通常5～48時間程度で充分である。かかる本発明により得られる $A_x B_y C_z D_w O_2$ は、二次電池正極としての放電状態、即ち x の値は通常0.90～1.10の範囲のものが得られる。

かくして得られる $A_x B_y C_z D_w O_2$ は前述の如く充電、放電によるディインターカレーション反応、及びインターカレーション反応により、 x の値は $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲を変動する。

該反応を式で示せば、

と低いイオン電導度しか有していないことに起因する。

かかる問題点を解決する一つの方法として電極面積を大きくすること、即ち薄膜、大面積電極を用いることが考えられる。

前記方法は、かかる薄膜、大面積電極を得るのに特に好ましい方法である。

かかる有機重合体をバインダーとして用いるに際しては、該有機重合体を溶媒に溶解せしめたバインダー溶液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、又、該有機重合体の水乳化分散液に電極活物質を分散せしめたものを塗工液として用いる方法、予め予備成形された電極活物質に該有機重合体の溶液及び/又は分散液を塗布する方法等が一例として挙げられる。用いるバインダー量は特に限定するものではないが、通常、電極活物質100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲である。

ここで用いられる有機重合体は特に限定されるものではないが、該有機重合体が25℃、周波数1kHzにおける比誘電率が4.5以上の値を有する場合、特に好ましい結果をもたらす、特に電池性能として、サイクル性、過電圧等の面で優れた特性を有する。

かかる条件を満たす有機重合体の一例を示せば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロブレン、塩化ビニリデン等の重合体もしくは共重合体、ニトロセルロース、シアノエチルセルロース、多硫化ゴム等が挙げられる。

かかる方法により電極を製造するに際し、前記塗工液を基材上に塗布乾燥することにより成形される。この時要すれば集電体材料と共に成形しても良いし、又、別法としてアルミ箔、銅箔等の集電体を基材として用いることもできる。

本発明の活物質を用いて製造される電池電極には、前記バインダー、導電補助剤、その他添加剤、例えば増粘剤、分散剤、増量剤、粘着補助剤等が添加されても良いが、少なくとも本発明の活物質が25重量%以上含まれているものを言う。

(5)

特許2547992

9

10

実施例2~4, 比較例1~5

量に変えた以外は同様の操作を行い、種々の複合酸化物を得た。その組成比も併せて第2表に示す。

実施例1において、炭酸リチウム、酸化コバルト、酸化第2スズ、酸化スカンジウムを第2表に示す仕込

第 2 表

	仕込組成				複合酸化物組成
	炭酸リチウム	酸化コバルト	酸化第2スズ	酸化スカンジウム	
実施例2	1.05モル	1.77モル	0.14モル	0.001モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.14}\text{Sc}_{0.001}\text{O}_2$
実施例3	1.05モル	1.98モル	0.03モル	0.001モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.98}\text{Sn}_{0.03}\text{Sc}_{0.001}\text{O}_2$
実施例4	1.08モル	1.80モル	0.02モル	0.08モル	$\text{Li}_{1.08}\text{Co}_{1.80}\text{Sn}_{0.02}\text{Sc}_{0.08}\text{O}_2$
比較例1	1.03モル	2.02モル	0モル	0モル	$\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{2.02}\text{O}_2$
比較例2	1.15モル	1.82モル	0.24モル	0.003モル	$\text{Li}_{1.15}\text{Co}_{1.82}\text{Sn}_{0.24}\text{Sc}_{0.003}\text{O}_2$
比較例3	1.16モル	1.94モル	0.02モル	0.13モル	$\text{Li}_{1.16}\text{Co}_{1.94}\text{Sn}_{0.02}\text{Sc}_{0.13}\text{O}_2$
比較例4	1.05モル	2.19モル	0.05モル	0.002モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{2.19}\text{Sn}_{0.05}\text{Sc}_{0.002}\text{O}_2$
比較例5	1.08モル	1.68モル	0.07モル	0.001モル	$\text{Li}_{1.08}\text{Co}_{1.68}\text{Sn}_{0.07}\text{Sc}_{0.001}\text{O}_2$

この複合酸化物を実施例1と同様の電池を組み立て、評価を行った。

開放端子電圧、及び過電圧を第3表に示す。

第 3 表

	開放端子電圧(V)	過電圧(V)
実施例2	4.21	0.08
実施例3	4.22	0.08
実施例4	4.20	0.09
比較例1	4.20	0.33
比較例2	4.21	0.21
比較例3	4.22	0.28

20

	開放端子電圧(V)	過電圧(V)
比較例4	4.21	0.31
比較例5	4.20	0.32

実施例5~14

実施例1において酸化スカンジウム0.002モルの代りに第4表に示す酸化物もしくは炭酸塩を、同じく第4表に示す仕込モル数で用いた以外は全く同様の電池評価を行った。得られた複合酸化物組成及び測定した過電圧も併せて第4表に示す。

第 4 表

	仕込み原料及び仕込量	複合酸化物組成	過電圧(V)
実施例5	酸化スカンジウム 0.001モル 二酸化マンガン 0.001モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{Sc}_{0.001}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_2$	0.06
実施例6	酸化スカンジウム 0.001モル 二酸化チタン 0.002モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{Sc}_{0.001}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$	0.07
実施例7	酸化スカンジウム 0.001モル 酸化ニッケル 0.002モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{Sc}_{0.001}\text{Ni}_{0.002}\text{O}_2$	0.06
実施例8	炭酸ルビジウム 0.002モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{Rb}_{0.002}\text{O}_2$	0.07
実施例9	炭酸ストロンチウム 0.004モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{Sr}_{0.004}\text{O}_2$	0.06
実施例10	酸化ホウ素 0.002モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{B}_{0.002}\text{O}_2$	0.08
実施例11	五酸化リン 0.002モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{P}_{0.002}\text{O}_2$	0.07
実施例12	酸化ガリウム 0.002モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{Ga}_{0.002}\text{O}_2$	0.07
実施例13	二酸化テルル 0.004モル	$\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1.77}\text{Sn}_{0.04}\text{Te}_{0.004}\text{O}_2$	0.06

11

(6)

特許2547992

12

	仕込み原料及び仕込量	複合酸化物組成	過電圧(V)
実施例14	二酸化鉛 0.004モル	$Li_{1.99}Co_{0.99}Sn_{0.99}Pb_{0.004}O_2$	0.07

実施例15~17

実施例1において酸化第2スズ0.084モルの代りに第5表に示す酸化物を、同じく第5表に示す仕込モル数で

用いた以外は全く同様の電池評価を行った。得られた複合酸化物組成及び測定した過電圧も併せて第5表に示す。

第 5 表

	仕込み原料及び仕込量	複合酸化物組成	過電圧(V)
実施例15	酸化アルミニウム 0.084モル	$Li_{1.99}Co_{0.99}Al_{0.99}Sn_{0.99}O_2$	0.08
実施例16	酸化インジウム 0.084モル	$Li_{1.99}Co_{0.99}In_{0.99}Sn_{0.99}O_2$	0.05
実施例17	酸化第2スズ 0.004モル 酸化インジウム 0.001モル	$Li_{1.99}Co_{0.99}Sn_{0.99}In_{0.99}Ti_{0.005}O_2$	0.06

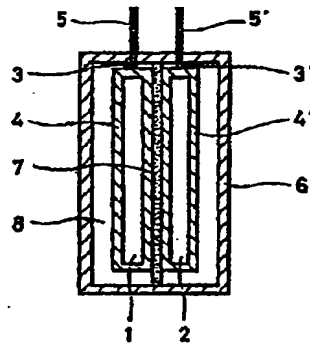
実施例18

実施例1において酸化コバルト1.90モルの代りに酸化ニッケル1.90モルを用いた以外は同様の操作を行い、 $Li_{1.99}Ni_{0.99}Sn_{0.99}Sc_{0.99}O_2$ の組成を有する複合酸化物を得た。この複合酸化物を実施例1と同様の電池を組立て、評価を行ったところ過電圧は0.09Vであった。

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明の二次電池の構成例の断面図である。第1図において、1は正極、2は負極、3,3'は集電棒、4,4'はSUSネット、5,5'は外部電極端子、6は電池ケース、7はセパレーター、8は電解液又は固体電解質である。

【第1図】



- 1—正極
- 2—負極
- 3,3'—集電棒
- 4,4'—SUSネット
- 5,5'—外部電極端子
- 6—電池ケース
- 7—セパレーター
- 8—電解液又は固体電解質